



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 197 52 552 A 1

⑤ Int. Cl.⁶:
C 11 D 1/83
A 01 N 57/28

⑳ Aktenzeichen: 197 52 552.0
㉔ Anmeldetag: 27. 11. 97
㉕ Offenlegungstag: 2. 6. 99

DE 197 52 552 A 1

㉑ Anmelder:
Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

㉒ Erfinder:
Maier, Thomas, Dr., 65719 Hofheim, DE; Würtz,
Jochen, Dr., 55543 Bad Kreuznach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Tensidsysteme für flüssige wässrige Zubereitungen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Tensidsysteme für flüssige wäßrige oder wäßrig-organische Formulierungen, die eine Mischung aus einem oder mehreren basischen Kotensiden und einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der sauren Phosphorsäureester enthalten. Die Tensidsysteme ermöglichen die Herstellung stabiler flüssiger Formulierungen für Wirkstoffe, wobei die Formulierungen (a) einen oder mehrere in Wasser lösliche Wirkstoffe (Typ (a)) und (b) gegebenenfalls ein oder mehrere in Wasser unlösliche Wirkstoffe (Typ (b)), (c) gegebenenfalls organische Lösungsmittel, (d) das genannte Tensidsystem und Wasser enthalten. Die Formulierungen sind entweder einphasige wäßrige oder wäßrig-organische Formulierungen von Typ-(a)-Wirkstoffen, beispielsweise Glufosinate-ammonium oder Glyphosate(salzen) oder sind Mikroemulsionen von Typ-(a)- und Typ-(b)-Wirkstoffen, beispielsweise Diphenylether-Herbiziden.

DE 197 52 552 A 1

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Tensidsysteme für flüssige wäßrige oder wäßrig-organische Formulierungen (Zubereitungen), vorzugsweise mit einem Anteil einer organischen und einer wäßrigen Phase in Form einer Mikroemulsion. Die Erfindung betrifft dabei bevorzugt Tensidsysteme für Einphasen- oder Mehrphasen-Formulierungen von einem oder mehreren Wirkstoffen, wobei mindestens einer der Wirkstoffe in Wasser gut löslich ist. Die Wirkstoffe können dabei beispielsweise Wirkstoffe aus den Gebieten der Medizin oder Landwirtschaft oder auch andere Stoffe mit besonderer technischer Funktion wie z. B. Farbmittel sein. Insbesondere betrifft die Erfindung Mikroemulsionen von Pflanzenschutzmitteln mit einer Kombination aus wasserlöslichen und in Wasser praktisch unlöslichen Wirkstoffen, speziell Mikroemulsionen von Glufosinate und Oxyfluorfen oder Glyphosate und Oxyfluorfen.

Häufig werden Kombinationen von Wirkstoffen eingesetzt, um die Eigenschaften der Einzelwirkstoffe bei der Anwendung gemeinsam zu nutzen oder auch weil die Einzelwirkstoffe in der Kombination synergistisch sind, d. h. überadditive Wirkungssteigerungen ergeben. Die Wirkstoffe werden außerdem üblicherweise nicht als Reinstoffe, sondern je nach Anwendungsgebiet und gewünschter physikalischer Beschaffenheit der Anwendungsform in Kombination mit bestimmten Hilfsstoffen eingesetzt, d. h. sie werden "formuliert". Im Falle einer Kombination von Wirkstoffen chemisch unterschiedlichen Typs stellt sich dem Formulierungsfachmann dann häufig das Problem der Unverträglichkeit der Einzelwirkstoffe untereinander und mit den Hilfsstoffen in der gemeinsamen Formulierung. Um die Vorteile der kombinierten Wirkstoffe voll nutzen zu können, sind stabile Co-Formulierungen von besonderem Interesse.

Prinzipiell können Kombinationen verschiedener Wirkstoffe auf unterschiedliche Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch physikalischen Parameter vorgegeben sind. Allgemein kommen als Formulierungsmöglichkeiten dafür beispielsweise in Betracht: Spritzpulver (WP), Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen (EW bzw. EO), Suspensionen (SC), Suspoemulsionen (SE) oder auch Granulate zur Boden- oder Streuapplikation bzw. wasserdispergierbare Granulate (WG). Die genannten Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden z. B. beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel-Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Handelt es sich bei den zu kombinierenden Wirkstoffen um chemisch-physikalisch gegensätzliche Verbindungen, sind die Formulierungsmöglichkeiten naturgemäß beschränkt. So gehören beispielsweise die Breitspektrum-Herbizide Glufosinate und Glyphosate mit Phosphinoyl- bzw. Phosphonogruppen und deren Salzen zu den polaren, hydrophilen Wirkstoffen, die in Wasser relativ gut löslich sind. Herbizide aus der Gruppe der Diphenylether wie Oxyfluorfen sind dagegen in Wasser praktisch unlöslich.

Der kombinierte Einsatz von Herbiziden der vorstehend aufgeführten Art ist bereits bekannt. Beispielsweise werden in der DE-A-195 01 986 synergistische Kombinationen von Glufosinate-ammonium und dessen Salzen mit Oxyfluorfen beschrieben und als mögliche Co-Formulierungen Spritzpulver (WP), wasserdispergierbare Granulate (WDG) und Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW) erwähnt. Weitere Co-Formulierungen von Glufosinate-ammonium und Oxyfluorfen sind aus US-A-5324708 und Research Disclosure 275 (1987), 154 bekannt. Daneben ist die Herstellung von Granulaten für derartige Wirkstoffkombinationen beschrieben; siehe EP-A-448538, EP-A-0394211.

Weiterhin sind z. B. wäßrige Dispersionen mit Glufosinate oder dessen Salzen und einem in Wasser unlöslichen Herbizid bekannt (JP-A-07089817). Insbesondere sind wäßrige Dispersionen mit Glufosinate-ammonium und Linuron, Monolinuron, Metolachlor oder Alachlor (EP-A-0244754) bzw. mit Glufosinate-ammonium und Diuron oder Simazin (EP-A-0499798) bekannt.

Kombinationen von Glyphosate(salzen) und Oxyfluorfen sind aus WO 84/03607 und EP-A-0143547 bekannt.

Keine der genannten Formulierungen stellt jedoch eine Mikroemulsion dar oder enthält Anteile einer Mikroemulsion. Im Gegensatz zu den milchig-trüben Makroemulsionen und Suspensionen sind Mikroemulsionen bzw. Mizellare Lösungen – bedingt durch die kleine Teilchengröße (≤ 100 nm) – optisch transparent. Ein besonderer Vorteil der Mikroemulsionen besteht in ihrer thermodynamischen Stabilität, weshalb Mikroemulsionen theoretisch unbegrenzt lagerstabil und haltbar sind. Dagegen sind Makroemulsionen bzw. Suspensionen in der Regel nur kinetisch stabil, und nach einer individuell unterschiedlich langen Zeit ist mit Phasentrennung und damit einem "Zerfall" der Formulierung zu rechnen.

Gegenüber den ebenfalls optisch transparenten Emulsionskonzentraten (EC) zeichnen sich Mikroemulsionen daneben durch einen in der Regel reduzierten Gewichtsanteil an Lösungsmitteln aus. Aufgrund der starken Absenkung der Grenzflächenspannung zwischen der wäßrigen und der Öl-Phase durch die jeweiligen Emulgatorsysteme kann hier weiterhin auf die ansonsten weit verbreiteten Verdickungsmittel zur Stabilisierung der Formulierung verzichtet werden. Da Grenz- und Oberflächenspannung miteinander korrelieren (siehe Young'schen Gleichungen), brauchen in derartigen mizellaren Lösungen zudem keine Antischaum-Mittel eingesetzt werden.

Ein weiterer Vorzug von Mikroemulsionen besteht darin, daß die im Konzentrat vorhandenen sehr kleinen Öl- bzw. Wassertröpfchen bei Verdünnung mit Wasser erhalten bleiben oder in stabile Makroemulsionströpfchen umgewandelt werden. Daher ergeben sich bei der vor der biologischen Anwendung üblichen Verdünnung mit Wasser feinteilige Spritzbrühen, die eine Verstopfung von Sprüngeräten ausschließen. Zudem sind Mikroemulsionen vorteilhafterweise mit sehr kleinem Energieeintrag und technisch einfachen Rührwerkzeugen herstellbar, d. h. bereits bei der Fertigung ergeben sich gegenüber den thermodynamisch instabilen obengenannten Formulierungen Vorteile nicht nur in Form von Materialeinsparungen, sondern auch von Energiekostensparnis.

Beispiele für die Herstellung pestizider Mikroemulsionen finden sich u. a. in den Druckschriften WO-A-9006681, WO-A-9314630, EP-A-0160182, EP-A-0533057, EP-A-499587, EP-A-500401, EP-A-432062, DE-A-36 24 910 und DE-A-32 35 612.

Die zugehörigen Mikroemulsionen enthalten jedoch weder Glufosinate-ammonium noch Glyphosate(salze), und die in den genannten Schriften offengelegten Emulgatoren, Netz- und Dispergiernmittel sind für die Herstellung Glufosinate und/oder Glyphosate enthaltender Mikroemulsionen meist ungeeignet; ihre Verwendung führt zu instabilen Formulierungen, gekennzeichnet durch eine starke Trübung und nachfolgende Phasentrennung.

Weiterhin ist bekannt, daß sich mit Mischungen von Fettaminethoxylaten verschiedener Ethoxylierungsgrade (GB-A-2267825) bzw. von Fettaminethoxylaten und quaternisierten kationischen Tensiden (US-A-5565409) in Gegenwart weiterer tensidischer Komponenten oder Kompatibilitäts-Vermittlern Mikroemulsionen mit Glyphosate(salzen) und Oxyfluorfen herstellen lassen. Die in den Druckschriften erwähnten Emulgatoren sind rein basischer bzw. kationischer Natur.

Neben den erwähnten allgemeinen Vorteilen der Mikroemulsionen ist jedoch auch bekannt, daß Mikroemulsionen insofern "kritische" Systeme sind, als sie in der Regel empfindlich auf Veränderungen der Temperatur und/oder einen Austausch oder die Zugabe einzelner Komponenten reagieren. Eine Modifikation durch Zugabe weiterer Tenside ist meist nicht möglich und erschwert eine Anpassung der Mikroemulsionen an die jeweils eingesetzten Wirkstoffe und Wirkstoffkombinationen oder an andere Anwendungsbedingungen wie Mengenverhältnis der Wirkstoffe, Temperaturschwankungen bei der Lagerung, Klimazonen, etc.

Inwieweit stabile Mikroemulsionen im Einzelfall herstellbar sind ist bisher schwer voraussagbar und erfordert meist eine spezielle Abstimmung aller Komponenten und Mengenverhältnisse. Es besteht deshalb grundsätzlich ein Bedarf an Tensidsystemen, welche die Herstellung stabiler Mikroemulsionen ermöglichen.

Es ist außerdem bekannt, daß sich die Wirkung von Pestiziden durch Zugabe bestimmter oberflächenaktiver Substanzen deutlich steigern läßt. So wurden zur Wirkungssteigerung von Glyphosate(salzen) beispielsweise alkoxylierte Fettamine vorgeschlagen (EP-A-0290416). Daneben sind auch Isopropylammoniumsalze der Ester der ortho-Phosphorsäure und dreifach ethoxyliertem Butanol als Tensidkomponente(n) zur Erhöhung der biologischen Aktivität von Glyphosate(salzen) beschrieben worden (DE-A-41 16 516). Analog beobachtet man im Falle von Glufosinate-ammonium eine starke Erhöhung der Wirksamkeit in Gegenwart von C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-diglykoethersulfat-Natrium (EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4400196). Allgemein sind Alkylpolyglykoethersulfate daneben auch für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide vom Typ der Diphenylether, als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker bekannt (EP-A-0476555). Folglich besteht besonderes Interesse an Formulierungen, die derartige Wirkungsverstärker entweder direkt als Hilfsmittel enthalten oder aber deren "Einbau" zuungunsten der technisch notwendigen Emulgatormischung gestatten. Damit die anwendungstechnischen Eigenschaften der Formulierungen sowohl hinsichtlich deren Stabilität als auch hinsichtlich der gewünschten Wirksamkeit erreicht werden können, benötigt der Fachmann geeignete Tensidsysteme. Deshalb besteht weiterhin ein verstärkter Bedarf an Tensidsystemen, welche gestatten, die Wirkung der formulierten Wirkstoffe vorteilhaft zur Entfaltung zu bringen.

Gegenstand der Erfindung sind Tensidsysteme für flüssige wäßrige oder wäßrig-organische Formulierungen (Zubereitungen), dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus

- einem oder mehreren basischen Kotensiden und
- einem oder mehreren anionischen Tensiden aus der Gruppe der sauren Phosphorsäureester

enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind auch die flüssigen wäßrigen oder wäßrigorganischen Formulierungen, welche die erfindungsgemäßen Tensidsysteme enthalten, insbesondere Formulierungen, welche

- (a) einen oder mehrere in Wasser lösliche Wirkstoffe (Wirkstoffe vom Typ (a)) und
- (b) gegebenenfalls einen oder mehrere in Wasser unlösliche Wirkstoffe (Wirkstoffe vom Typ (b)),
- (c) gegebenenfalls organische Lösungsmittel,
- (d) das erfindungsgemäße Tensidsystem (Komponentenmischung (d)) und Wasser enthalten.

Ein basisches Kotensid im Sinne der Erfindung ist, abgesehen von der Basizität, eine in einer Öl-Phase besser als in Wasser lösliche, grenzflächenaktive und damit die Grenzflächenspannung zwischen diesen Phasen mindernde Komponente, die aufgrund ihrer zu geringen Amphiphilie in Wasser selbst keine Mizellstrukturen ausbildet. Die hier als Kotside bezeichneten Substanzen sind insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß sie in wäßriger Lösung keine - z. B. mit Lichtstreuungen oder anderen Verfahren nachweisbaren - Aggregate ausbilden.

Geeignete basische (kationogene) Kotside sind beispielsweise:

- (a1) N-Alkylamine wie primäre, sekundäre oder tertiäre N-Alkylamine, beispielsweise mit jeweils 5 bis 14 C-Atomen, z. B. n- oder i-Pentyl- oder Hexylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin,
- (b1) oxalkylierte Produkte der N-Alkylamine, vorzugsweise Produkte aus Fettaminen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere Fettaminethoxylate mit 8 bis 18 C-Atomen im Fettalkylteil und 1 bis 6 Ethylenoxy-Einheiten (EO), beispielsweise Kokosfettaminethoxylate wie Genamin C-020® (Clariant),
- (c1) Reaktionsprodukte von N,N'-bis-(2-Hydroxyethyl)-alkylamin und Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid,
- (d1) oxalkylierte Produkte von Amiden wie Carbonsäureethanolamide, vorzugsweise auf Basis von Alkancarbonsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen und ein oder zwei Moläquivalenten Ethanolamin, beispielsweise Comperlan LS® (Henkel).

Erfindungsgemäß einsetzbare Tenside aus der Gruppe der sauren Phosphorsäureester sind beispielsweise oberflächenaktive Verbindungen mit ein oder mehreren Phosphatgruppen, welche nicht voll verestert sind und worin die veresterten Säurereste mit Verbindungen aus der folgenden Gruppe von Alkoholkomponenten verestert sind:

- (a2) Alkanole mit beispielsweise 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen,
- (b2) oxalkylierte Alkanole mit bis zu 24 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 150 Alkylenoxyeinheiten im Alkylenoxy- bzw. Polyalkylenoxyteil, vorzugsweise solche mit 4 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 60, insbesondere 3 bis 30 Alkylenoxyeinheiten im Alkylenoxy- bzw. Polyalkylenoxyteil.

(c2) oxalkyliertes Phenol, das unsubstituiert oder durch einen, zwei oder drei Alkylreste mit vorzugsweise jeweils 4 bis 12 C-Atomen oder durch einen, zwei oder drei Aryl- oder Arylalkylreste mit 6 bis 12 C-Atomen substituiert ist, und 1 bis 150 Alkylenoxyeinheiten im Alkylenoxy- bzw. Polyalkylenoxyteil aufweist, vorzugsweise oxalkyliertes Phenol mit 1 bis 20 Alkylenoxyeinheiten oder oxalkyliertes Phenol, das durch 1 bis 3 Alkylreste mit jeweils 4 bis 12 C-Atomen substituiert ist und 1 bis 60, insbesondere 4 bis 30 Alkylenoxyeinheiten aufweist, oder oxalkyliertes Phenol, das durch einen, zwei oder drei Aryl- oder Arylalkylreste mit 6 bis 12 C-Atomen substituiert ist und 1 bis 100, insbesondere 10 bis 30 Alkylenoxyeinheiten aufweist.

Bei den Alkylenoxyeinheiten sind (C₁-C₄)Alkylenoxyeinheiten, beispielsweise Ethylenoxy, Propylenoxy und Butylenoxyeinheiten, insbesondere Ethylenoxyeinheiten bevorzugt.

Bevorzugt sind als saure Phosphorsäureester insbesondere beispielsweise zu verwenden:

phosphatierte ethoxylierte längerkettige Alkohole oder Fettalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 30 Ethylenoxyeinheiten im Polyethylenoxyteil, beispielsweise Rhodafac RS 710® (Rhône-Poulenc), Crodafos T 10 A® (Croda) oder Crafol AP 240® (Henkel) oder Servoxyl VPDZ 20/100® (Hüls),

phosphatiertes ethoxyliertes Phenol oder Alkylphenol mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und jeweils 1 bis 30 Ethylenoxyeinheiten im Polyethylenoxyteil, beispielsweise Rhodafac PA/19® (Rhône-Poulenc).

phosphatiertes ethoxyliertes Tristyrylphenol und 1 bis 150 Ethylenoxyeinheiten im Polyethylenoxyteil, beispielsweise Soprophor 3D33® (Rhône-Poulenc).

Daneben kann das Tensidsystem weitere Tenside enthalten, ohne daß die genannten vorteilhaften Eigenschaften des Tensidsystems verlorengehen. Optional können so beispielsweise noch anionogene Tenside wie Alkylpolyglykoethersulfate oder Alkylpolyglykoetherscarboxylate in die Formulierungen eingearbeitet werden.

Beispiele für derartige anionogene Tenside sind Genapol LRO® (Clariant) bzw. Marlowet 4538® (Hüls).

Mit den erfindungsgemäßen Tensidsystemen lassen sich nun überraschenderweise optisch transparente, thermodynamisch stabile und flüssige pestizide Mikroemulsionen von Glyphosate(salzen) und/oder Glufosinate-ammonium in Kombination mit in Wasser unlöslichen Wirkstoffen wie beispielsweise Oxyfluorfen herstellen.

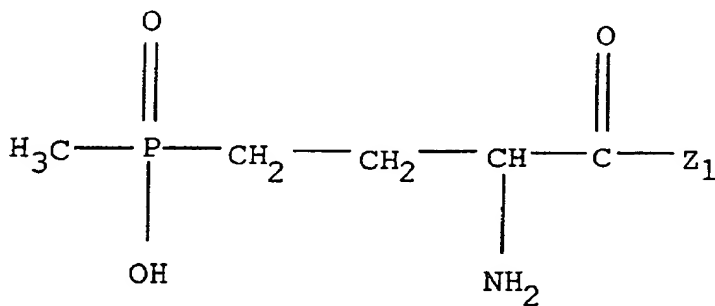
Darüberhinaus beeinflußt das erfindungsgemäße Tensidsystem die herbizide Wirkung von Glyphosate(salzen) oder von Glufosinate-ammonium in Kombination mit den Wirkstoffen vom Typ (b) in günstiger Weise.

Das erfindungsgemäße Tensidsystem gestattet auch die Mikroemulgierung anderer als der hier aufgeführten Ölphasen bzw. in Öl löslichen Wirkstoffe. Zudem sind mit ihm auch Mikroemulsionen mit anderen als den erwähnten in Wasser löslichen Wirkstoffen zugänglich.

Die leichte Übertragbarkeit auf andere Kombinationen aus in Wasser unlöslichen und in Wasser löslichen Wirkstoffen zeigt die Flexibilität des Tensidsystems auf. Auch diese Kompatibilität mit anderen Öl- bzw. Wasser-Phasen stellt einen erheblichen praktischen Vorteil der beschriebenen Komponentenmischungen dar.

Aus den genannten Gründen sind ein besonderer Gegenstand der Erfindung Tensidsysteme für flüssige pestizide Mittel, die

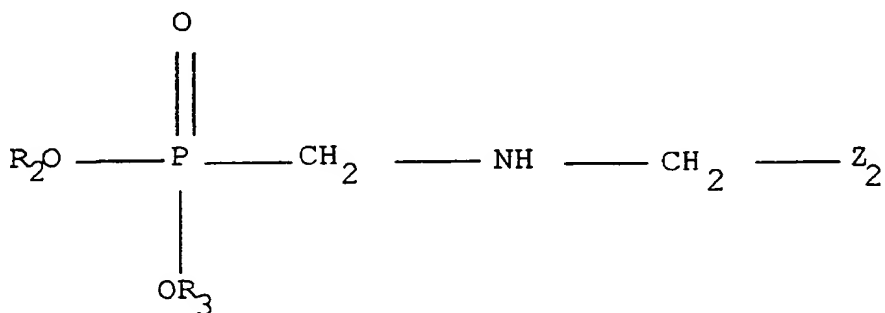
(a) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) oder deren Salze



(1)

worin

Z₁ einen Rest der Formel -OM, -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)CO₂M oder -NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]CO₂M und M=H oder ein Salz bildendes Kation bedeuten, und/oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel (2) oder deren Salze

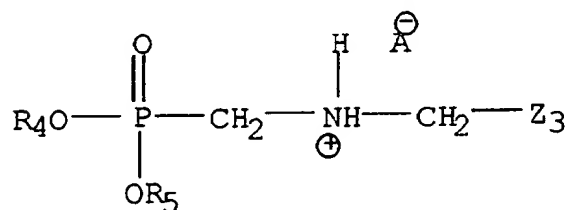


(2)

worin

Z₂ einen Rest der Formel CN oder CO₂R₁ bedeutet, in dem R₁ = Q oder ein Salz bildendes Kation ist und dabei Q = H, Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder 6-10C-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist, und

R₂, R₃ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, 6-10C-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist, oder Biphenyl oder ein Salz bildendes Kation bedeuten, und/oder einen oder mehrere Verbindungen der Formel (3)



(3)

worin

Z₃ einen Rest CN oder CO₂Q' bedeutet, in dem Q' = H, Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder 6-10C-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist, und

R₄ und R₅ jeweils H, Alkyl oder 6-10C-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist, vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist, und A ein Salz bildendes Anion bedeutet, und

(b) gegebenenfalls einen oder mehrere in Wasser unlösliche Wirkstoffe enthalten, insbesondere aus der Gruppe "Diphenylether" und "Azol-Herbizide",

(c) gegebenenfalls ein organisches Lösungsmittel,

(d) das genannte Tensidsystem aus einem oder mehreren basischen Kotensiden und einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der sauren Phosphorsäureester

enthalten.

In der Formel (1) bis (3) und den im folgenden verwendeten Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy sowie die entsprechenden substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 4 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy usw., bedeuten, z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyl, Hexyl, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyl, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl₂, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkyl ist z. B. OCF₃, OCIF₂, OCII₂F, CF₃CF₂O, OCII₂CF₃ und OCII₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Aryl bedeutet einen monocyclischen, carbocyclischen aromatischen Ring, der im substituierten Fall auch ein bi- oder polycyclisches aromatisches System einschließt, das mindestens einen aromatischen Ring und gegebenenfalls weitere aromatische Ringe oder teilungesättigte oder gesättigte Ringe enthält; Aryl ist beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl; Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise ein dem genannten Arylrest entsprechender Oxy-Rest, insbesondere Phenoxy.

Substituierte Reste, wie z. B. substituiertes Alkyl, Aryl oder Phenyl bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vor-

zugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Azido, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- oder Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy, Alkynyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C₁-C₄-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, C₁-C₄-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln (1), (2) und (3) sind solche, in denen Z₁ einen Rest der Formel -OM und M=II oder ein Salz bildendes Kation bedeuten, Z₂ einen Rest der Formel CN oder CO₂R₁ bedeutet, in dem R₁ = Q oder ein Salz bildendes Kation ist und dabei Q = H, (C₁-C₁₂)Alkyl, (C₂-C₁₂)Alkenyl, (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₆)alkyl oder (C₆-C₁₀)Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist,

R₂, R₃ jeweils unabhängig voneinander H, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₁₀)Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist, oder Biphenyl oder ein Salz bildendes Kation bedeuten,

Z₃ einen Rest CN oder CO₂Q' bedeutet, in dem Q' = H, (C₁-C₁₂)Alkyl, (C₂-C₁₂)Alkenyl, (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₆)alkyl oder (C₆-C₁₀)Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist,

R₄ und R₅ jeweils H, (C₁-C₄)Alkyl oder (C₆-C₁₀)Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist, vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist, bzw.

A ein Salz bildendes Anion bedeutet, wie z. B. Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Phosphat-, Carbonat-, Hydrogencarbonat-anionen oder Säureanionen von Carbonsäuren und anderen organischer Säuren.

Die Verbindungen der Formel (1) enthalten ein asymmetrisches C-Atom. Das L-Enantiomere wird dabei als biologisch aktives Isomer angesehen. Die Formel (1) umfaßt daher alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere das Racemat und das jeweils biologisch wirksame Enantiomer. Beispiele für Wirkstoffe der Formel (1) sind folgende:

- Glufosinate und dessen Ammoniumsalz in racemischer Form,
- das L-Enantiomer von Glufosinate und dessen Ammoniumsalz,
- Bilanafos/Bialaphos, d. h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinoyl]-butanoyl-L-alaninyl-L-alanin und dessen Natriumsalz.

Das Racemat von Glufosinate-ammonium wird alleine üblicherweise in Dosierungen ausgebracht, die zwischen 200 und 1000 g a.i./ha (=Gramm Aktivsubstanz pro Hektar) liegen. Glufosinate-ammonium ist in diesen Dosierungen vor allem dann wirksam, wenn es über grüne Pflanzenteile aufgenommen wird; siehe "The Pesticide Manual" 10th Edition, British Crop Protection Council 1994, S. 541. Glufosinate-ammonium wird vorwiegend zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagenkulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u. a. eingesetzt.

Da es im Boden mikrobiell innerhalb weniger Tage abgebaut wird, ist keinerlei Dauerwirkung zu beobachten. Ähnliches gilt auch für den verwandten Wirkstoff Bilanafos/Bialaphos; siehe "The Pesticide Manual" 10th Edition, British Crop Protection Council 1994, S. 98.

Bei den Verbindungen der Formeln (2) und (3) handelt es sich um N-(Phosphonoalkyl)-glycine und damit um Derivate der Aminosäure Glycin. Die herbiziden Eigenschaften von N-(Phosphonomethyl)-glycin ("Glyphosate") sind z. B. in der US-Patentschrift Nr. 3799758 beschrieben. In der Regel wird Glyphosate in Pflanzenschutzformulierungen in Form der wasserlöslichen Salze verwendet, wobei im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung vor allem das Isopropylammoniumsalz ("IPA-Glyphosat") von Bedeutung ist.

Das erfindungsgemäße Tensidsystem (Komponentenmischung (d)) eignet sich generell zur Mikroemulgierung von Ölphasen in Wasser bzw. - bei entsprechender Auswahl der Einzelkomponenten - von wäßrigen Phasen in Öl. Je nach Zusammensetzung sind so entweder mit Wasser oder mit Öl unter Erhalt der Mizellaren Struktur verdünnbare Mikroemulsionen zugänglich. In Abwesenheit der die öl-löslichen Wirkstoffe vom Typ (b) enthaltenden Öl-Phasen ergeben sich ferner dünnflüssige wäßrige Lösungen der unter (a) beschriebenen Wirkstoffe.

Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind deshalb die Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen mit den Komponenten (a) bis (d), insbesondere solche mit einem in einem organischen Lösungsmittel gelösten "Diphenylether" bzw. "Azol-Herbizid".

Dabei umfaßt die Bezeichnung "Diphenylether" chemische Verbindungen aus der Gruppe der Diphenylether-Herbizide, ihrer Äquivalente, Metabolite, Salze, Ester sowie Derivate. Diphenylether-Herbizide bestehen aus zwei substituierten Benzolringen, die über ein Sauerstoffatom verbunden sind. Sie werden üblicherweise im Vor- oder Nachlaufverfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern eingesetzt. Je nach Substitution und dem für die herbizide Wirkung relevanten Licht-Eintrag unterscheidet man zwischen in Position 2,4- oder 2,4,6-substituierten Diphenylethern und an Position 3- oder 3,5-substituierten Diphenylethern.

Zu der Gruppe der Diphenylether-Herbizide gehören insbesondere Acifluorfen und die entsprechenden Alkalimetallsalze, Acetonifen, Bifenox, Chlormethoxyfen, Fluoroglycofen, Fomesafen, Lactofen, Nitrofen, Oxyfluorfen sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Die genannten Verbindungen sind z. B. in "The Pesticide Manual" 10th Edition, British Crop Protection Council 1994 und dort zitierter Literatur beschrieben und als Herbizide vom Typ der Protoporphyrinogen-Oxidase-Inhibitoren be-

kannt.

Die Bezeichnung "Azol-Herbizide" umfaßt chemische Verbindungen, die aus einem oder mehreren substituierten Heterocyclen mit einem oder mehreren Stickstoffatomen bestehen. Je nach Zahl der Stickstoffatome im zugrundeliegenden Heterocyclen spricht man dann von Mono-, Di- oder auch Triazol-Herbiziden. Zu der Gruppe der "Azol-Herbizide" gehört insbesondere Oxadiazon.

Auch diese Verbindung ist in "The Pesticide Manual" 10th Edition, British Crop Protection Council 1994 und dort zitierter Literatur beschrieben und als Herbizid vom Typ der Protoporphyrinogen-Oxidase-Inhibitoren bekannt.

Die Gewichtsverhältnisse (a):(b) der kombinierten Wirkstoffe vom Typ (a) und (b) können innerhalb weiter Grenzen variieren und hängen vor allem auch von der Wirksamkeit bzw. der üblichen Aufwandmenge der eingesetzten Wirkstoffe ab. Die Gewichtsverhältnisse liegen in der Regel zwischen 1000:1 und 1 : 1, im Falle der Herbizide der Formel (1), (2) oder (3) und Diphenylether-Herbiziden vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 1 : 1. Für Kombinationen von Diphenylether-Herbiziden mit Herbiziden vom Typ (a), insbesondere Glufosinate-ammonium, sind folgende Gewichtsverhältnisse (a) : (b) bevorzugt:

- mit Acifluorfen, 10 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1.
- mit Bifenox, 10 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1.
- mit Fluoroglycofen, 100 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 50 : 1 bis 10 : 1.
- mit Fomesafen, 10 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1.
- mit Lactofen, 10 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1.
- mit Oxyfluorfen, 10 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 8 : 1 bis 3 : 1.

In der Regel sind Aufwandmengen von 100 bis 600 g a.i./ha Herbizid vom Typ (a), vorzugsweise Glufosinate-ammonium, und von 50 bis 150 g a.i./ha der Wirkstoffe vom Typ (b), insbesondere Oxyfluorfen oder Lactofen, einsetzbar. Allerdings ist die optimale Wahl der Gewichtsverhältnisse und der Aufwandmengen insbesondere abhängig vom Entwicklungsstadium der jeweiligen Unkräuter oder Ungräser, der vorherrschenden Unkrautspektren, Umweltfaktoren und Klimabedingungen, so daß die o.a. Gewichtsverhältnisse und Aufwandmengen im Einzelfall zu überprüfen sind. Die Aufwandmenge der jeweiligen Herbizide bei der kombinierten Anwendung liegt wesentlich unterhalb der Aufwandmengen für die Einzelapplikation bei gleicher Herbizidwirkung, so daß thermodynamisch stabile Formulierungen, in denen beide Wirkstoffkomponenten enthalten sind, eine besonders hohe biologische Wirksamkeit – bei reduziertem Wirkstoffgehalt – ermöglichen.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "organische Lösungsmittel" (Komponente (c)) beispielsweise unpolare Lösungsmittel, polare protische oder aprotisch dipolare Lösungsmittel und deren Mischungen. Beispiele für Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind

- aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Mineralöle bzw. Toluol, Xylol und Naphthalinderivate
- halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid bzw. Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Alkylenglykolmonoalkylether und -dialkylether wie z. B. Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme;
- Amide wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid und N-Alkylpyrrolidone; Ketone wie Aceton;
- Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril;
- Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan;
- Öle, z. B. auf pflanzlicher Basis wie Maiskeimöl und Rapsöl.

Häufig eignen sich auch Kombinationen verschiedener Lösungsmittel, die zusätzlich Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i-, t- und 2-Butanol enthalten.

Im Falle der einphasigen wäßrigen-organischen Lösungen kommen die ganz oder weitgehend wassermischbaren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in Frage.

Für die Herstellung der Mikroemulsionen kommen essentiell die Lösungsmittel in Frage, die hauptsächlich Bestandteil der organischen Phase werden, d. h. die mit Wasser nicht oder wenig mischbaren Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische. Daneben können gegebenenfalls auch in Wasser partiell oder unbegrenzt lösliche Lösungsmittel zugeemischt werden.

Bevorzugte organische Lösungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aromatische Lösungsmittel wie Toluol, o-, m- oder p-Xylol und deren Gemische, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, 6-16C-Aromatengemische wie z. B. die Solvesso®-Reihe (ESSO) mit den Typen Solvesso® 100 (Kp. 162–177°C), Solvesso® 150 (Kp. 187–207°C) und Solvesso® 200 (Kp. 219–282°C), Phthalsäure-(1-12C)Alkylester, speziell Phthalsäure(4-8C)Alkylester, mit Wasser nicht mischbare Ketone wie beispielsweise Cyclohexanon oder Isophoron oder 6-20C-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, wie die Produkte der Shellsol®-Reihe, Typen T und K oder BP-n Paraffine sowie die polaren organischen Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon und Dowanol® PM (Propylenglykolmonomethylether).

Die zur Herstellung der o.a. Formulierungen notwendigen Hilfsmittel wie insbesondere Tenside und Kotenside sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986.

Während der chemische "Aufbau" der einzelnen einsetzbaren Komponenten dort hinreichend beschrieben ist, sind Vorhersagen bezüglich der Eigenschaften von Mischungen solcher Komponenten für die Formulierung eines bestimmten Wirkstoffsystems aus den genannten Handbüchern nicht ableitbar. Dies gilt selbst dann, wenn man Komponentenmi-

schungen einsetzt, mit denen für andere Wirkstoffe bereits Mikroemulsionen erhalten wurden – wie anhand von Tabelle 1 (siehe weiter unten) deutlich wird. Verwendet man im vorliegenden Fall z. B. eine Tensidkombination, mit der für andere Wirkstoffe bereits Mikroemulsionen erhalten und beschrieben wurden (vgl. DE-A-362 34 910), so findet man für Kombinationen von Glufosinat-Ammonium und Oxyfluorfen gerade keine Mikroemulsionen, sondern instabile mehrphasige Systeme (siehe Beispiele 1 und 4).

Ähnlich verhält es sich, wenn man anstatt des in den Beispielen 1 und 4 als "Ko-Emulgator" verwendeten ethoxylierten Fettamins Verbindungen einsetzt, die in anderem Zusammenhang bereits als Kotenside beschrieben wurden – wie z. B. n-Butanol (Beispiel 2). Auch hier erhält man ein mehrphasiges System anstelle einer Mikroemulsion. Daneben ist die Annahme nicht richtig, daß n-Butanol nur zu hydrophob sei, um im vorliegenden Fall als Kotensid für die Bildung einer Mikroemulsion eingesetzt werden zu können. Wie Beispiel 3 in Tabelle 1 deutlich macht, ergibt sich nämlich auch bei Anhebung des ILB-Wertes keine Mikroemulsion. Ferner beobachtet man im Falle von Glufosinat-Ammonium und Oxyfluorfen für neutralisierte Phosphorsäureester in Gegenwart von basischem Kotensid (Beispiele 5–7) Phasentrennung.

Ausgehend von diesen – keine stabile Mikroemulsion der Wirkstoffkombination (a) und (b) ergebenden – Komponentenmischungen, war folglich nicht zu erwarten, daß mit dem erfindungsgemäßen Tensidsystem Mikroemulsionen für die unter (a) und (b) beschriebenen Wirkstoffe hergestellt werden können. Dies gilt insbesondere für Mischungen aus basischen Kotensiden (kationogene Komponente) und sauren Phosphorsäureestern (anionogene Komponente): Speziell für derartige "kationogene" Tensid-Mischungen erwartet man nämlich in Wasser unlösliche, kristalline Präzipitate. Daher erscheinen sie a priori als Emulgatoren völlig ungeeignet. Überraschenderweise eignen sie sich jedoch gerade zur Mikroemulgierung der unter (a) und (b) beschriebenen Wirkstoffe besonders gut. Dies wird anhand der in Tabelle 2 (siehe weiter unten) aufgelisteten Beispiele deutlich, die eine Vorstellung von der chemischen Flexibilität der offengelegten Komponentenmischungen vermitteln. So können saure Phosphorsäureester unterschiedlicher chemischer Provinienz eingesetzt werden wie phosphatierte ethoxylierte Fettalkohole verschiedener Fettalkohol-Basis (Beispiel I und Beispiel III), ethoxylierte Nonylphenolphosphate (Beispiel IV) oder auch ethoxylierte Tristyrylphenolphosphate (Beispiel V). Offensichtlich spielt auch der Ethoxylierungsgrad der Phosphorsäureester nur eine untergeordnete Rolle wie aus Beispiel II zu ersehen ist. Weiterhin lassen sich als basische Kotenside ebenfalls chemisch verschiedene Komponenten wie Alkylamine auf unterschiedlicher Alkyl-Basis (Beispiel I und Beispiel VI) oder Aminoxethylate (Beispiel VII) verwenden. Beispiel VIII macht schließlich deutlich, daß sogar basische Carbonsäureamide als Kotensid bzw. saure ethoxylierte Arylphosphate als Tensid einsetzbar sind.

Die mögliche chemische Vielfalt erlaubt die optimale Anpassung des eingesetzten Tensidsystems an die im Einzelfall zu erfüllenden technischen Anforderungen, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß Mischungen gemäß Komponente (d) genau dann besonders effektiv sind, wenn sie überschüssiges basisches Kotensid (Beispiele I–VII, IX–XII) oder überschüssigen sauren Phosphorsäureester (Beispiel VIII) enthalten. Bevorzugte Verhältnisse der Komponenten saurer Phosphorsäureester : basisches Kotensid sind insbesondere 1 : 1,01–1 : 100 bzw. 1 : 0,01–1 : 0,99, bevorzugt ein Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 4, beispielsweise ca. 1 : 2,1 : 3 oder 1 : 4, oder von 1 : 0,5 bis 1 : 0,25, beispielsweise 2 : 1, 3 : 1 oder 4 : 1. Folglich sind insbesondere Mischungen, die die beiden Komponenten (a) und (b) in nichtäquimolaren Mengen enthalten, zur Mikroemulgierung besonders gut geeignet. Vorzugsweise ist dabei der pH-Wert der Formulierung so einzustellen, daß es nicht zur oben beschriebenen Phasentrennung kommt – im Falle von Glufosinat-Ammonium vorzugsweise im Bereich nahe pH = 7. Liegt der pH-Wert nicht von vornherein im Neutralen wie im Falle der Beispiele VII und VIII, so kann zu seiner Einstellung z. B. Essigsäure verwendet werden (Beispiele I–VI, IX, X und XII).

Mit anionogenen Tensiden wie Alkylpolyglykolethersulfaten oder -carboxylaten allein, d. h. ohne das erfindungsgemäße Tensidsystem, werden keine Mikroemulsionen für Mischungen aus (a) und (b) erhalten, weil sich ihre Gegenwart "destabilisierend" auswirkt. Der alleinige Einsatz derartiger anionogener Tenside ergibt für Mischungen aus (a) und (b) in der Regel thermodynamisch instabile Systeme wie die in DE-A-195 01 986 beschriebenen Makroemulsionen. Überraschenderweise erhält man jedoch auch für Alkylpolyglykolethersulfate bzw. Alkylpolyglykolethercarboxylate in der Kombination mit ausreichend hydrophoben primären N-Alkylaminen als basischer Komponente und sauren Phosphorsäureestern als anionogener Komponente gemäß Komponentenmischung (d) thermodynamisch stabile Fertigformulierungen (Beispiele IX bzw. X).

Wie Beispiel XI weiterhin zu entnehmen ist, können die unter (d) beschriebenen Komponentenmischungen auch zur Mikroemulgierung von in Wasser unlöslichen Wirkstoffen wie Oxyfluorfen in Gegenwart von Glyphosate eingesetzt werden.

In den Patentschriften US-A-5338762, US-A-5326789, US-A-5317042, US-A-5298529, US-A-5300529 und WO-A-9213454 sind N-Alkylpyrrolidone als Inhaltsstoffe von pestiziden Mikroemulsionen beschrieben. Das erfindungsgemäße Tensidsystem (d) gestattet die Mikroemulgierung von Kombinationen der Wirkstoffe (a) und (b) jedoch auch unabhängig von der Anwesenheit des Inhaltsstoffes N-Methylpyrrolidon (NMP). Dies wird an Beispiel XII unmittelbar deutlich.

Mikroemulsionen bzw. Mizellare Lösungen, die entsprechend der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, enthalten Wasser. Ein Teil des Wassers rührt dabei von dem in kommerziell erhältlichen Tensiden bzw. Tensidmischungen vorhandenen Restwasser her, ein anderer Teil entstammt der wäßrigen Lösung der Herbizide vom Typ (a); um mit den beschriebenen Tensidmischungen tatsächlich eine Mikroemulsion zu erhalten, ist in der Regel zusätzliches Wasser erforderlich.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das erfindungsgemäße Tensidsystem (d) auch in Abwesenheit einer organischen Phase bzw. in Gegenwart polarer unbegrenzt mit Wasser mischbarer Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon (NMP) in Kombination mit Wirkstoffen vom Typ (a) einphasige stabile wäßrige Lösungen ergibt. Dies wird anhand der Beispiele in Tabelle 3 deutlich.

Mit Hilfe der Komponentenmischungen (d) lassen sich demnach vorzugsweise flüssige Zubereitungen von Glufosinate bzw. Glyphosate oder deren Salzen bzw. von anderen in Wasser gut löslichen Stoffen herstellen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- (a) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20% Wirkstoff vom genannten Typ (a),
- (b) 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10% Wirkstoff vom genannten Typ (b),
- (c) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30% organische Lösungsmittel,
- (d) 3 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40% der erfindungsgemäßen Komponentenmischung (d) (Tensidsystem),
- (e) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15% weitere anionogene Tenside, wie Alkylpolyglykolethersulfate oder -carboxylate,
- (f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel,
- (g) 0,1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40% Wasser,

wobei das Gewichtsverhältnis der Herbizide (a) zu den unter (e) genannten Tensiden – bezogen auf die jeweilige waschaktive Substanz (WAS) – vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5 beträgt.

Besonders bevorzugt sind dabei Mikroemulsionen mit einem Gehalt an

- (a) 5 bis 20 Gew.-% Wirkstoff vom genannten Typ (a),
- (b) 1 bis 10 Gew.-% Wirkstoff vom genannten Typ (b),
- (c1) 5 bis 30 Gew.-% organische Lösungsmittel, die mit dem Wirkstoff (b) eine Phase bilden,
- (c2) 0 bis 30 Gew.-% organische Lösungsmittel, die wasserlöslich sind, wobei der Gesamtanteil an Lösungsmitteln (c1) + (c2) vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% beträgt,
- (d) 10 bis 40 Gew.-% der erfindungsgemäßen Komponentenmischung (d), (Tensidsystem),
- (e) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15% weiteren anionogenen Tenside wie Alkylpolyglykolethersulfate oder -carboxylate,
- (f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% üblichen Formulierungshilfsmitteln
- (g) 10 bis 40 Gew.-% Wasser.

Weiterhin bevorzugt sind auch wäßrige einphasige Lösungen der Herbizide (a) mit einem Gehalt an dem erfindungsgemäßen Tensidsystem (d). Diese Lösungen stellen eine günstige Anwendungsform der Herbizide (a) dar. Bevorzugt sind dabei herbizide wäßrige einphasige Lösungen mit einem Gehalt an

- (a) 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Wirkstoff vom genannten Typ (a),
- (d) 3 bis 70%, vorzugsweise 5 bis 50% der erfindungsgemäßen Komponentenmischung (d) (Tensidsystem),
- (c) 0 bis 40 Gew.-% ohne Phasentrennung zumischbare organische Lösungsmittel,
- (e) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15% weitere anionogene Tenside wie Alkylpolyglykolethersulfate oder -carboxylate,
- (f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel,
- (g) 10 bis 40% Wasser.

Die zur Herstellung der wäßrigen einphasigen Lösung zumischbaren Lösungsmittel sind vor allem unbegrenzt oder weitgehend mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMA) oder Propylenglykolmonomethylether.

Übliche Formulierungshilfsmittel (f) sind beispielsweise Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Farbstoffe u. a.; bevorzugte Formulierungshilfsmittel (f) sind

- Frostschutzmittel und Verdunstungshemmer wie Glycerin oder Ethylenglykol, z. B. in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-% und
- Konservierungsstoffe, z. B. Mergal K9N® (Riedel) oder Cobate C®, in den üblichen Anwendungskonzentrationen für die jeweils speziell eingesetzten Mittel.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können nach im Prinzip üblichen Verfahren hergestellt werden, d. h. durch Vermischen der Komponenten unter Rühren, Schütteln oder mittels statischer Mischverfahren. Die erhaltenen flüssigen Formulierungen sind stabil und gut lagerfähig.

Darüberhinaus weisen die flüssigen Formulierungen vielfach günstige anwendungstechnische Eigenschaften auf. Wie beispielsweise aus Tabelle 4 (siehe weiter unten) ersichtlich, liegt die meßbare herbizide Wirkung der nach Rezeptur I in Form einer Mikroemulsion erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffe Glufosinate-ammonium und Oxyfluorfen klar über derjenigen derselben – allerdings in Form einer Makroemulsion formulierten – Wirkstoffe. Entsprechendes gilt in der Regel auch für andere erfindungsgemäße Formulierungen. Folglich eignen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen in besonderem Maße zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Mengenangaben auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Die Beispiele der Tabelle 1 betreffen Vergleichsbeispiele (= nicht erfindungsgemäße Beispiele), die keine Mikroemulsionen ergeben. In Tabelle 2 sind Beispiele für erfindungsgemäße Mikroemulsionen aufgeführt. In Tabelle 3 sind außerdem Beispiele für erfindungsgemäße einphasige Systeme aufgeführt. Tabelle 4 enthält vergleichende biologische Resultate zur herbiziden Wirkung der beschriebenen Formulierungen.

Tabelle 1: Beispiele für Formulierungen, die keine Mikroemulsionen ergeben

	1	2	3	4	5	6	7
Glufosinate-ammonium	12,01	10,00	10,00	10,00	12,01	10,00	10,00
Oxyfluorfen	2,40	2,00	2,00	2,00	2,40	2,00	2,00
[i-C ₁₃ -O-(EO) ₁₀ n-PO ₄ -nH ₃ -n ¹⁾		20,00	20,00	20,00			
[C ₁₂ /C ₁₈ -O-(EO) ₁₀ n-PO ₄ -nH ₃ -n ²⁾						20,00	20,00
[(Tri-Sty-)-Phe-O-(EO) ₁₆ n-PO ₄ -nH ₃ -n + TEA ³⁾	14,41				14,41		
NaOH (fest)							1,70
MEA						2,80	
n-Butanol		15,00					
i-C ₁₃ -O-(EO) ₆ ⁴⁾			15,00				
n-Octyl-amin					7,20	15,00	15,00
C ₈ /C ₁₈ -N(EO) ₂₀ ⁵⁾	7,20			15,00			
N-Methylpyrrolidon	16,81	12,00	12,00	12,00	16,81	12,00	12,00
Solvesso® 200	7,20	6,00	6,00	6,00	7,20	6,00	6,00
Essigsäure	3,94	4,98	4,98	4,98	3,94	4,98	4,98
Glycerin	6,23	5,19	5,19	5,19	6,23	4,46	4,75

Tabelle 2: Formulierungsbeispiele für Mikroemulsionen

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Glufosinate-ammonium	9,98	9,60	10,37	10,58	11,97	10,86	10,51	13,17	10,08	10,07		10,10
Glyphosate-isopropylammonium											9,76	
Oxyfluorfen	2,03	1,91	2,07	2,12	2,40	2,18	2,12	2,62	2,04	2,01	2,50	2,03
[i-C ₁₃ -O-(EO) ₁₀] _n -PO ₄ -H ₃ -n ¹⁾	19,95					21,72			16,58	17,15	19,62	20,27
[i-C ₁₃ -O-(EO) ₂₀] _n -PO ₄ -H ₃ -n ⁶⁾		28,88										
[C ₁₂ /C ₁₈ -O-(EO) ₁₀] _n -PO ₄ -H ₃ -n ²⁾			20,88				18,46					
[C ₆ H ₅ -O-(EO) ₄] _n -PO ₄ -H ₃ -n ⁷⁾								13,24				
[NP-O-(EO) ₉] _n -PO ₄ -H ₃ -n ⁸⁾				21,14								
[(Tri-Sty-)Phe-O-(EO) ₁₆] _n -PO ₄ -H ₃ -n ⁹⁾					14,37							
C ₁₂ /C ₁₄ -O-(EO) ₂ -SO ₃ ⁻ Na ¹⁰⁾									7,78			
i-C ₁₃ -O-(EO) ₇ -CH ₂ CO ₂ H ¹¹⁾										7,15		
NaOH (fest)										0,02		
n-Octyl-amin	14,97	9,62	13,51	10,61	7,25				11,40	11,44	15,02	15,57
n-Decyl-amin						10,85						
C ₈ /C ₁₈ -N(EO) ₂ ¹²⁾							18,42					
C ₇ /C ₁₇ -CON(EO) ₂ ¹³⁾								7,88				
N-Methylpyrrolidon	11,96	11,58	12,47	13,74	16,85	13,04	12,64	15,78	12,13	12,13	15,62	
Dowanol® PM												12,13
Solvesso® 200	6,08	5,73	6,22	6,37	7,20	6,53	6,36	7,87	6,12	6,04	7,51	6,09
Essigsäure	4,99	3,86	3,65	3,68	3,97	2,19			3,61	3,43		3,48
Glycerin	5,19	4,98	5,31	5,49	6,23	5,65	5,45	6,81	4,37	5,31	6,26	5,24

Tabelle 3

Formulierungsbeispiele für einphasige wäßrige Lösungen

Komponenten außer Wasser	Beispiel 1	Beispiel 2
Glufosinate-ammonium	14,2	14,2
$[i-C_{13}-O-(EO)_{10}]_n-PO_4-nH_3-n^{1)}$	20	20
n-Octylamin	15	15
N-Methylpyrrolidon	10	
Essigsäure	5	5
Glyzerin	5	5

Anwendungsbeispiel

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern werden in Papptöpfen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium mit den Formulierungen und Dosierungen gemäß Tabelle 4 mit einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha behandelt. Nach 28 Tagen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Biologische Resultate zur herbiziden Wirksamkeit

Formulierung	Wirkstoffe / Dosis (a.i./ha)	Wirkung ^{c)}	Schadpflanze
Makroemulsion ^{a)}	450 g Glufosinate-ammonium + 90 g Oxyfluorfen	70	Hordeum vulgare
"		96,5	Brassica napus
"		55	Lolium multiflorum
"		55	Stellaria medica
Mikroemulsion I ^{b)}	450 g Glufosinate-ammonium + 90 g Oxyfluorfen	75	Hordeum vulgare
"	"	98	Brassica napus
"	"	65	Lolium multiflorum
"	"	60	Stellaria media

^{a)} Rezeptur gemäß DE-A-19501986

^{b)} Mikroemulsion aus Tabelle 2

^{c)} Herbizide Wirkung in % nach 28 Tagen

- n: In den Formeln gilt $n = 0-3$, d. h. es handelt sich jeweils um ein Gemisch der Phosphorester mit $n = 1, 2$ und 3 , wobei die sauren Anteile mit $n = 1$ und 2 wesentlich sind;
 Zahlen: Alle Angaben sind Anteile in Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht der Formulierung (= 100 Gewichtsprozent); Restanteil bis 100 Gewichtsprozent ist der Wasseranteil
 i-C₁₃- = Isotridecyl
 C₈/C₁₈- oder C₁₂/C₁₈- oder C₁₂/C₁₄- bedeuten Gemische von Fettalkylresten mit Kettenlängen im Bereich der in C-Atomen angegebenen Kettenlängen
 (Tri-Sty-)Phe- = Tristyrylphenyl-
 EO = "Ethylenoxid", d. h. eine Gruppe der Formel -CH₂-CH₂-O-(Ethylenoxy) oder, falls endständig, -CH₂-CH₂-O-H (Hydroxyethyl)
 TEA = Triethanolamin
 MEA = Monoethanolamin
 NP- = Nonylphenyl

Erläuterungen zu Hochzahlen ¹⁾ bis ¹³⁾

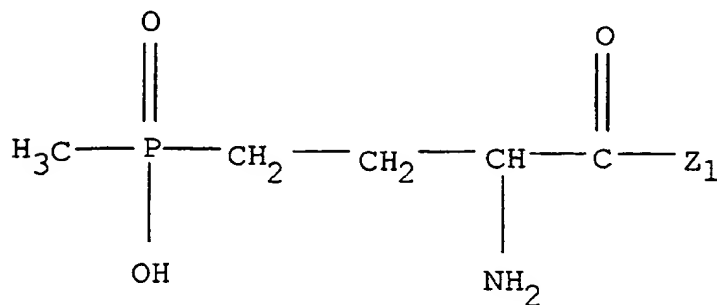
- 1) Phosphatierter ethoxylierter Isotridecylalkohol (speziell Rhodafac RS 710[®], (Rhône-Poulenc))
- 2) Phosphatierter ethoxylierter Fettalkohol (speziell Crafol AP 240[®], Henkel)
- 3) Phosphatiertes ethoxyliertes Tristyrylphenol, neutralisiert mit TEA (speziell Soprophor FL[®], Rhône-Poulenc); nicht erfindungsgemäß, weil nicht sauer;
- 4) Ethoxylierter Isotridecylalkohol (speziell Genapol X-060[®], Clariant)
- 5) Kokosfettaminethoxylat (speziell Genamin C-200[®], Clariant); kein Kotensid im Sinne der Erfindung; bildet Aggregat (Mizellen);
- 6) Phosphatierter ethoxylierter Isotridecylalkohol (speziell Servoxyl VPDZ 20/100[®], Hüls)
- 7) Phosphatiertes ethoxyliertes Phenol mit folgenden Anteilen im Gemisch: 7,5-8,5 Gew.-% $n=0$, 1-10 Gew.-% C₆H₅-O-(EO)_nH, 80-90 Gew.-% $n=1$ und ca. 2 Gew.-% $n=2$
- 8) Phosphatiertes ethoxyliertes Nonylphenol (speziell Rhodafac PA/19[®] Rhône-Poulenc)
- 9) Phosphatiertes ethoxyliertes Tristyrylphenol (speziell Soprophor 3D33[®] (Rhône-Poulenc))
- 10) Fettalkoholdiethylenglykolethersulfat (speziell Genapol LRO[®], Clariant)
- 11) 2-(Isotridecyloxy-polyethylenoxy)-ethyl-carboxymethyl-ether (speziell Marlowet 4538[®], Hüls)
- 12) Kokosnußfettsäureaminethoxylat (speziell Genamin C-020[®], Clariant)
- 13) Fettsäureamidethoxylat (speziell Comperlan LS[®], Henkel)

Patentansprüche

1. Tensidsystem für flüssige wäßrige oder wäßrig-organische Formulierungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Mischung aus einem oder mehreren basischen Kotensiden und einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der sauren Phosphorsäureester enthält.
2. Tensidsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside aus der Gruppe der sauren Phosphorsäureester solche verwendet werden, worin die veresterten Säurereste mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe von Alkoholkomponenten a2) bis c2) verestert sind, wobei
 - (a2) Alkanole mit 1 bis 12 C-Atomen,
 - (b2) oxalkylierte Alkanole mit bis zu 24 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 150 Alkylenoxyeinheiten im Alkylenoxy- bzw. Polyalkylenoxyteil und
 - (c2) oxalkyliertes Phenol, das unsubstituiert oder durch einen, zwei oder drei Alkylreste mit jeweils 4 bis 12 C-Atomen oder durch einen, zwei oder drei Aryl- oder Arylalkylreste mit 6 bis 12 C-Atomen substituiert ist und 1 bis 150 Alkylenoxyeinheiten im Alkylenoxy- bzw. Polyalkylenoxyteil aufweist, bedeuten.
3. Tensidsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Phosphorsäureester-Tenside phosphatierte ethoxylierte längerkettige Alkohole oder Fettalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und 1 bis 30 Ethylenoxyeinheiten im Polyethylenoxyteil, phosphatiertes ethoxyliertes Phenol oder Alkylphenol mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und jeweils 1 bis 30 Ethylenoxyeinheiten im Polyethylenoxyteil oder phosphatiertes ethoxyliertes Tristyrylphenol mit 1 bis 150 Ethylenoxyeinheiten im Polyethylenoxyteil oder ein Gemisch der Tenside sind.
4. Tensidsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die basischen Kotenside aus der Gruppe
 - (a1) N-Alkylamine,
 - (b1) oxalkylierte Produkte von N-Alkylaminen,
 - (c1) Reaktionsprodukte von N,N'-bis-(2-Hydroxyethyl)-alkylamin und Alkylenoxiden,
 - (d1) oxalkylierte Produkte von Amiden wie Carbonsäureethanolamide sind.
5. Flüssige Formulierungen für Wirkstoffe, wobei die Formulierungen
 - (a) einen oder mehrere in Wasser unlösliche Wirkstoffe (Typ (a)) und
 - (b) gegebenenfalls ein oder mehrere in Wasser unlösliche Wirkstoffe (Typ (b)),
 - (c) gegebenenfalls organische Lösungsmittel,
 - (d) das Tensidsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4

und Wasser enthalten.

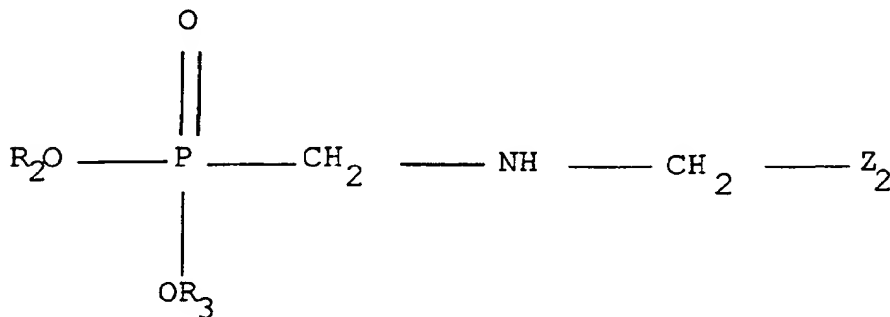
6. Formulierungen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserlösliche Wirkstoffe eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) oder deren Salze,



(1)

worin

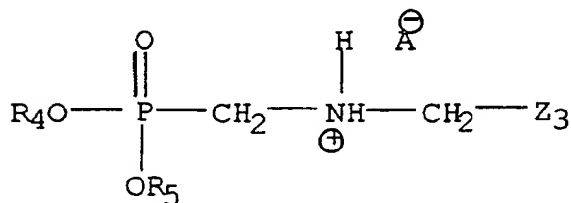
Z₁ einen Rest der Formel -OM, -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)CO₂M oder -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₂CH(CH₃)₂)CO₂M und M=H oder ein Salz bildendes Kation bedeuten, oder ein oder mehrere Verbindungen der Formeln (2) oder deren Salze,



(2)

worin

Z₂ einen Rest der Formel CN oder CO₂R₁ bedeutet, in dem R₁ = Q oder ein Salz bildendes Kation ist und dabei Q = H, Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder 6-10C-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist, und R₂, R₃ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, 6-10C-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist, oder Biphenyl oder ein Salz bildendes Kation bedeuten, oder ein oder mehrere Verbindungen der Formel (3),



(3)

worin

Z₃ einen Rest CN oder CO₂Q' bedeutet, in dem Q' = H, Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder 6-10C-Aryl, das unsubstituiert oder substituiert ist, und

R₄ und R₅ jeweils H, Alkyl oder 6-10C-Aryl bedeuten, das unsubstituiert oder substituiert ist, und A ein Salz bildendes Anion bedeutet,

oder Gemische aus zwei oder mehreren der definierten Verbindungen enthalten.

7. Formulierungen gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserunlösliche Wirkstoffe Verbindungen aus der Gruppe der Diphenylether-Herbizide und Azol-Herbizide enthalten.

8. Formulierungen gemäß Anspruch einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) 1 bis 50 Gew.-% Wirkstoffe vom Typ (a),
- (b) 0 bis 70 Gew.-% Wirkstoffe vom Typ (b),
- (c) 0 bis 60 Gew.-% organische Lösungsmittel,
- (d) 3 bis 70 Gew.-% Komponentenmischung (d),
- (e) 0 bis 20 Gew.-% weitere anionogene Tenside,
- (f) 0 bis 20 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel,
- (g) 0,1 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten.

9. Formulierungen gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mikroemulsionen sind, welche
- (a) 5 bis 20 Gew.-% Wirkstoff vom Typ (a),
 - (b) 1 bis 10 Gew.-% Wirkstoff vom Typ (b),
 - (c1) 5 bis 30 Gew.-% organische Lösungsmittel, die mit dem Wirkstoff (b) eine Phase bilden, 5
 - (c2) 0 bis 30 Gew.-% organische Lösungsmittel, die wasserlöslich sind,
 - (d) 10 bis 40 Gew.-% der Komponentenmischung (d),
 - (e) 0 bis 20 Gew.-% weitere anionogene Tenside,
 - (f) 0 bis 20 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel und
 - (g) 10 bis 40 Gew.-% Wasser enthalten. 10
10. Formulierungen gemäß Anspruch einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie wäßrige einphasige Lösungen von Wirkstoffen des Typs (a) sind, welche
- (a) 1 bis 50% Wirkstoff vom Typ (a),
 - (d) 3 bis 70% der Komponentenmischung (d),
 - (c) 0 bis 40 Gew.-% ohne Phasentrennung zumischbare organische Lösungsmittel, 15
 - (e) 0 bis 20 Gew.-% weitere anionogene Tenside,
 - (f) 0 bis 20 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel und
 - (g) 10 bis 40% Wasser enthalten.
11. Verfahren zur Herstellung von einer nach Anspruch 5 definierten Formulierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) bis (d) und gegebenenfalls weitere Komponenten, die in der Formulierung enthalten sein sollen, mit Wasser vermischt. 20
12. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Formulierung gemäß Anspruch 6 auf die Pflanzen, Pflanzenteile oder die Anbaufläche appliziert.
13. Verwendung einer Formulierung nach Anspruch 6 als herbizides Mittel.
14. Verwendung des Tensidsystems nach Anspruch 1 zur Herstellung von wäßrigen flüssigen Formulierungen. 25
15. Verwendung nach Anspruch 14 zur Herstellung von Mikroemulsionen.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -